

## Synopsis:

Kawatetsu Mining Co., Ltd. has succeeded in the development of the manufacturing method of a Ni fine powder for the internal electrode of multi-layer ceramic capacitors (MLCC) by a chemical vapor deposition (CVD) method for the first time in the world. The production of the Ni fine powder by the CVD method is thermodynamically advantageous, and precise particle size control can be easily attained. The characteristics of the Ni fine powder by the CVD method are as follows. (1) Particle shape is spherical. (2) Particle size distribution is sharp. (3) Particle is highly pure. (4) Particle crystallinity is high. (5) Particle surface is covered with a stable oxidized film. (6) Powder compaction is excellent. For the future, thinner internal electrode layers corresponding to the tendency of smaller size and large capacity in MLCC will be

## 1 緒 言

近年の IT の発達にともない、パソコン、携帯電話などの情報通信機器市場は飛躍的に成長し、電子部品の需要が増加している。これらの電子部品は集積回路のような能動部品とコンデンサーのような受動部品の 2 つに分類される。受動部品に分類されるコンデンサーは、電子回路の平滑化、安定化、ノイズ除去、カップリングなどさまざまな用途があり、情報通信機器をはじめとするあらゆる電子

に分類のようつに分  $\bar{N}$  錯 X き ヲ き ~ 超 微 粉 に 関 し ,  
している。MLCC は小型化、大容量化が進んでおり、誘電体層の

厚みが 2~3 μm, 内部電極層の厚みが 1~2 μm, 積層数が数百層程度のもも商品化されている。通常誘電体には, チタン酸バリウム系や酸化チタン系のサブミクロン粒子が, また内部電極には Pd や Ni のサブミクロン粒子が使用されている。端子電極には Ag または Cu の上に Ni と Sn が電気めっきされたものが使用されている。短絡による故障率を低減するため, MLCC の誘電体および内部電極には粒径および粒度分布の制御された材料が使用されている。また MLCC 作製工程で, 誘電体と内部電極とが同時に酸化および還元雰囲気中で焼成されるため, 焼成条件に適した材料選定が必要不可欠である。MLCC が開発された当初は内部電極には高価な Pd が主に使用されていた。しかしながら, 特性面や価格面の問題から, 特に大容量製品を中心に Ni への代替が進んでいる。

### 3 Ni 超微粉の工業的製造方法

MLCC 内部電極用 Ni 超微粉の工業的製造方法は, Table 1 に示すように気相法と液相法の 2 つに分類される。気相法はさらに物理的方法 (physical vapor deposition 法) と化学的方法 (chemical vapor deposition 法) とに分けられる。PVD 法は固体の蒸発・凝縮の物理的变化のみで超微粉を製造する方法である。一方 CVD 法は化学反応を利用した製造方法である。また, 液相法は, 化学的方法のみであり, 液相沈殿物を還元する方法と, 反応溶液中に還元剤を添加し還元生成物を析出させる方法がある。当初の Ni 超微粉の工業的製造方法は液相法が主であったが, 1995 年川鉄鉱業(株) が世界で初めて気相法の 1 つである CVD 法による Ni 超微粉の量産技術の開発に成功した。

## 4 CVD 法による超微粉の製造

### 4.1 粒子の生成

CVD 法により気相から固体の粒子が生成するためには, (1) 式で表される<sup>2)</sup>化学反応の過飽和度 SS ( (2) 式) の値を大きくし, 均一核発生を容易にする必要がある。



$$SS = K_p \cdot P_A^a \cdot P_B^b / P_D^d \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式で  $K_p$  は反応の平衡定数,  $P_A, P_B, P_D$  はそれぞれ化学種 A, B, D の分圧である。SS の値を大きくするために  $K_p$  の値が大きくなることが必要である。また  $P_A, P_B$  の値を大きくし,  $P_D$  の値を小さくすることも効果がある。気相からの粒子の析出条件は, セヨ 異織 叔党 翎 益 益 益 益 益 益

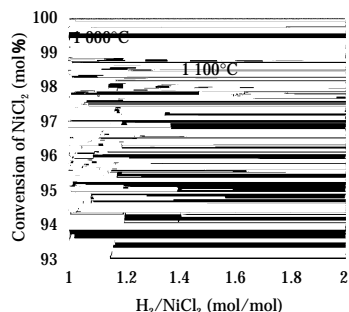


Fig. 3 Effect of H<sub>2</sub> ratio on conversion of NiCl<sub>2</sub>

高い精度で制御可能であることが分かる。

CVD 法で生成した Ni 超微粉を MLCC の内部電極に使用するためには、さらに生成粉中に残留する微量の未反応塩化物を Fig. 6 に示す精製工程で純水により洗浄除去する必要がある。

## 6 CVD 法 Ni 超微粉の特徴

### 6.1 形状

平均粒径 0.4 μm の Ni 超微粉の SEM 写真を Photo 1 に示す。右側の写真は左側の写真を拡大したものである。形状は球形で、粒子表面が平滑であることが分かる。これらの特徴により、BET 法で求めた平均粒径と画像解析法で求めた平均粒径とはほぼ同じ値を示す。

### 6.2 粒度分布

4 種類の平均粒径の異なる Ni 超微粉の粒度分布を対数正規確率紙にプロットしたものを Fig. 7 に示す。粒度分布は直線で表され、対数正規分布に従う。これより幾何標準偏差 (σ, 累積 84.13% の

反応温度が 1100°C の場合は水素使用量が 1.4 倍 mol 以上で Ni の反応率が 99% 以上と見積られる。

## 5.2 Ni 超微粉製造実験

### 5.2.1 実験装置

Ni 超微粉の製造装置の概略を Fig. 4 に示す。本装置は (1) 原料気化部、(2) 反応部および (3) 冷却部の 3 つから構成されている。反応管は横型の石英製であり、水素ガスおよびキャリアーガス導入用のノズルおよび Ni 超微粉回収のための捕集器が設置されている。また反応管外部には、原料蒸発部と反応部の温度が独立に制御可能のように 2 つの電気炉が設置されている。

### 5.2.2 実験方法

反応管内のポートに所定量の NiCl<sub>2</sub> を仕込んだ後、気化部および反応部の温度を所定温度に昇温した。昇温後、反応管内に所定量のキャリアーガスおよび水素ガスを導入した。気化部で蒸発した NiCl<sub>2</sub> はキャリアーガスとともに反応部へ導入され、ここで水素ガスと反応し、Ni 超微粉が生成した。生成した Ni 超微粉は冷却部を通過した後、粉末捕集器により回収された。

### 5.2.3 実験結果

蒸発部および反応部の温度を 1000°C とした場合のキャリアーガス流量と Ni 超微粉の平均粒径との関係を Fig. 5 に示す。ここで平均粒径は BET 法で求めた値を使用した。図より、キャリアーガス流量をコントロールすることで、平均粒径を 0.1 ~ 0.5 μm の範囲で

---

粒径を累積 50% の粒径で除した値) を求めると約 1.3 ~ 1.4 であり、  
粒度分布がシャープである。

### 6.3 化学組成

Ni 超微粉の化学組成の分析結果を Table 2 に示す。O を除いた  
場合の Ni 純度は 99.9% 以上と極めて高純度である。原料由来の Cl  
分は精製処理により 20 ppm まで低減可能である。その他含有され  
る不純物は、遷移金属の Fe が 20 ~ 50 ppm, Co, Mn および Cr が  
10 ppm 程度である。またアルカリ金属の Na, K も

- (1) CVD 法では反応温度，原料分圧および反応時間を調整することで，平均粒子径の精密なコントロールが可能である。
- (2) CVD 法で製造された Ni 超微粉は，(a) 形状が球形である。(b) 粒度分布がシャープである。(c) 高純度である。(d) 結晶性が高い。(e) 表面が安定な酸化膜で覆われている。(f) 充填性が良好である。
- (3) CVD 法による Ni 超微粉の生成反応は，反応の平衡定数および  $\text{NiCl}_2$  の飽和蒸気圧が大きいため熱力学的に有利な反応である。
- 現在，川鉄鉱業(株)の Ni 超微粉の生産能力は月産数十トンであり，世界のトップシェアを維持している。今後さらにお客様の要求にこたえるべく増産体制を整え，さらに品質の改善を進めていく。

#### 参 考 文 献

- 1) 山本真範：トランジスタ技術，(2001)4, 230
- 2) 加藤昭夫：粉体工学会誌，(1981)18, 36
- 3) 三田村孝：セラミックス，(1982)17, 388
- 4) 大塚研一：粉体工学会誌，(1990)28, 32
- 5) 奥山喜久夫，吉沢昭宣：エアロゾル研究，